

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037884 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 59/02, C08F 8/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013273

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-306620  
2002 年 10 月 22 日 (22.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];  
〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4  
Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 良行

(KOHNO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒673-0018 兵庫県 明石市 西明石北町 3-3-2 6-1 0 3 Hyogo (JP). 安藤 寛 (ANDO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒676-0849 兵庫県 明石市 茶園場町 3-2-7 1 8 Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC POLYMER HAVING EPOXY-GROUP-CONTAINING SILICON GROUP AT END AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体およびその製造方法

(57) Abstract: Any of various organic polymers which has epoxy-group-containing silicon groups selectively and quantitatively introduced therein at ends thereof. Also provided is a process for easily producing the polymer without necessitating the trouble of, e.g., purification required by polymer deterioration associated with the epoxy group introduction or by the generation of by-products. The organic polymer having epoxy-group-containing silicon groups at ends is, for example, one produced by reacting an organic polymer having unsaturated groups at ends with an epoxidized hydrosilane compound by addition reaction or by reacting an organic polymer having unsaturated groups at ends with a hydrosilane compound having two or more hydrosilyl groups by addition reaction and then with an epoxidized compound having an unsaturated group at an end by addition reaction.

(57) 要約: 各種有機重合体の末端に選択的かつ定量的に複数のエポキシ基含有ケイ素基が導入された有機重合体を提供する。また、エポキシ基の導入に伴う重合体の劣化、あるいは副生成物の発生に基づく精製等の手間を必要とせず、該重合体を容易に製造できる方法を提供する。たとえば、末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造される末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体、あるいは、末端に不飽和基を有する有機重合体と複数のヒドロシラン基を有するヒドロシラン化合物とを付加反応し、ついで末端に不飽和基を有するエポキシ基含有化合物を付加反応することにより製造される末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体およびその製造方法により解決する。

WO 2004/037884 A1

## 明細書

末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体およびその製造方法  
技術分野

- 5 本発明は、新規な構造のエポキシ基含有ケイ素基を末端に有する重合体およびその製造法に関する。

## 背景技術

- 10 従来エポキシ基の良好な反応性、接着性から、エポキシ基を様々な重合体に導入したエポキシ基含有重合体が開発されている。しかし、エポキシ基を導入する際にオレフィンを過酸化物等によりエポキシ化する方法では、酸化等による重合体の劣化を伴ったり、重合体末端への選択的なエポキシ基の導入や多官能化が困難であるという問題があった。また製造法によっては副生成物の除去が必要である場合がある。特に上記の方法として、エポキシ基含有ポリイソブテンを重合する特許文献1に記載の方法、およびそれから得ら  
15 れるエポキシ基含有重合体の構造では、上記のような酸化劣化等の懸念や、得られる重合体のエポキシ基周辺の立体的障害による反応性への懸念があった。このため、従来法によるエポキシ基含有重合体では、種々の用途に対し必ずしも十分に満足できる物性を示すに至っていなかった。

- 20 一方、各種の有機重合体は、それぞれに独特の特徴を有することが広く知られており、特に主鎖骨格がポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体は、高耐候性、高耐熱性、低透湿性、低気体透過性、優れた可とう性等の特徴を有している。一方、オキシアルキレン系重合体は、他の重合体との優れた相溶性、可とう性、更には優れた低温特性を有している。

- 25 また前記の飽和炭化水素系重合体やオキシアルキレン系重合体等の末端に加水分解性基、不飽和基、ヒドロシリル基等を導入した重合体は種々開発されているが、それらの硬化においては水分や加熱が必要であり、また貯蔵安

定性の点でも問題を有している。特に近年、電子部品周りの接着、シーリング用途において、工程時間の短縮を目的とした従来の熱硬化系から光硬化系への変更、また有機EL封止剤等の熱に弱い部品への光硬化系の利用が求められており、エポキシ基を有する重合体は光カチオン硬化等の新しい用途に

5 使用され、このような電子材料等の分野での使用が期待されている。

以上のことから、各種の有機重合体の末端に選択的にエポキシ基が導入された重合体への要求は高く、また、エポキシ基の導入に伴う重合体の劣化、あるいは副生成物の発生に基づく精製等の手間を必要としない容易な製造方法が望まれている。

10 本発明者らは、エポキシ基含有ケイ素基を末端に有する重合体およびその製造法に関する検討を行ってきたが、有機重合体末端のエポキシ基の数を増加することは困難であり、容易に末端のエポキシ基の数を増加する方法の開発が望まれていた。

特許文献1：特開平3-56505号公報

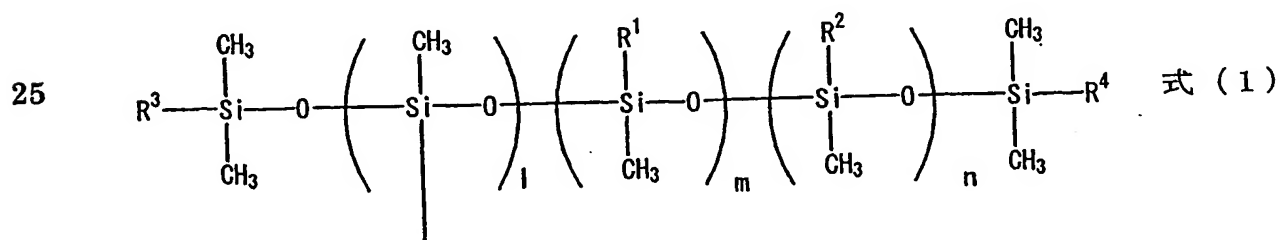
## 15 発明の開示

本発明は、各種の有機重合体の末端に選択的に複数のエポキシ基を含有したケイ素基が導入された、新規な末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体およびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定のエ

20 ポキシ基含有ケイ素基を有する重合体が優れた物性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

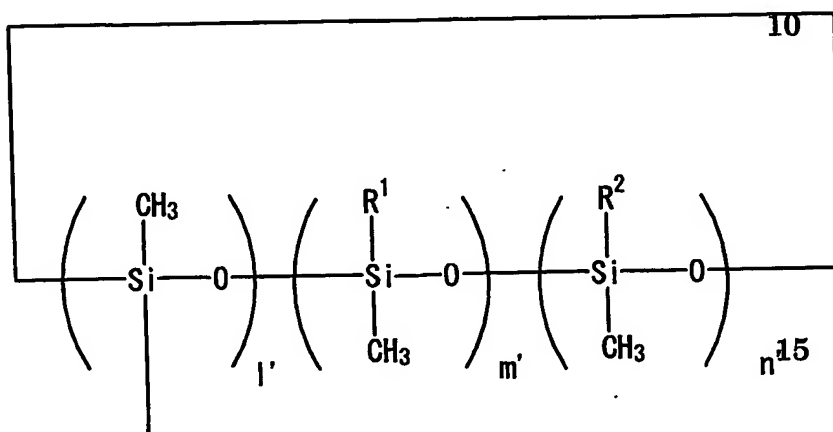
すなわち本発明の第1は、末端に一般式(1)あるいは一般式(2)で表される構造を有する有機重合体に関する。



(式中、 $R^1$ はエポキシ基を含有する1価の有機基、 $R^2$ は炭素数1から20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい、 $R^3$ 、 $R^4$ はメチル基もしくは $R^1$ あるいは $R^2$ と同一のものであるか、いずれかが有機重合体への結合部である。ここで1は平均1で有機重合体末端への結合部を表すが

5  $R^3$ 、 $R^4$ いずれかが有機重合体末端への結合部の場合  $1 = 0$  である。  $1 \leq m + n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$  であり、各ユニットの位置は特定されたものではなく、それぞれ複数個含有される場合に交互あるいはランダムに配置されていて良い。)

## 【化6】

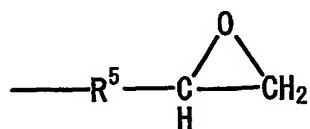


式(2)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は一般式(1)と同一である。ここで  $1'$  は平均1で有機重合体末端への結合部を表す。  $1 \leq m' + n' \leq 20$ 、 $1 \leq m'$ 、 $0 \leq n'$  であり、各ユニットの位置は特定されたものではなく、それぞれ複数個含有

20 される場合に交互あるいはランダムに配置されていて良い。)

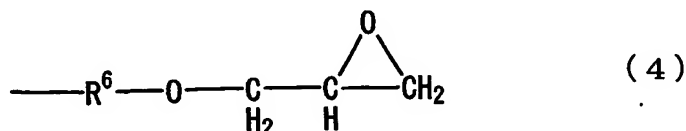
本発明の第2は、上記  $R^1$  が一般式(3)で表される構造を有する有機重合体に関する。



(3)

(式中、 $R^5$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示す。)

本発明の第 3 は、上記  $R^1$  が一般式 (4) で表される構造を有する有機重合体に関する。



(式中、 $R^6$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を示す。)

好ましい実施態様としては、前記有機重合体の主鎖骨格が、ポリイソブレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

好ましい実施態様としては、前記有機重合体の主鎖骨格が、オキシアルキレン系重合体あるいはビニル系重合体であることを特徴とする前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

本発明の第 4 は、末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造される、末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

本発明の第 5 は、末端に不飽和基を有する有機重合体と複数のヒドロシル基を有するヒドロシラン化合物とを付加反応し、ついで末端に不飽和基を有するエポキシ基含有化合物を付加反応することにより製造される、末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する前記いずれかに記載の有機重合体に関する。

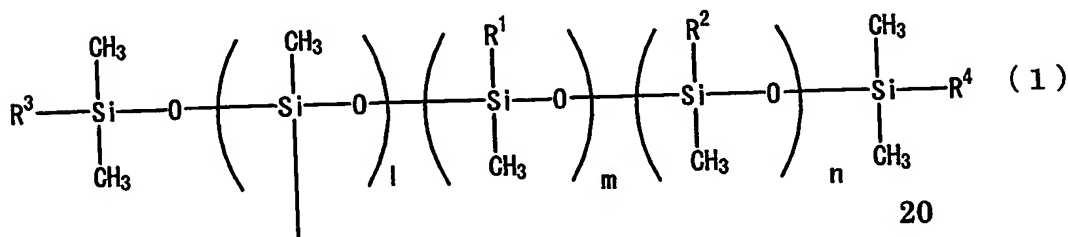
本発明の第 6 は、末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造することを特徴とする、前記いずれかに記載の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体の製造方法に関する。

本発明の第 7 は、末端に不飽和基を有する有機重合体と複数のヒドロシ  
ル基を有するヒドロシラン化合物とを付加反応し、ついで末端に不飽和基を  
有するエポキシ基含有化合物を付加反応することにより製造することの特徴  
とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有  
5 する有機重合体の製造方法に関する。

発明を実施実施するための最良の形態

本発明の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体は、分子鎖末  
端に複数のエポキシ基含有ケイ素基を有することにより優れた硬化性を発現  
するとともに、その骨格となる有機重合体主鎖の種類によって、その重合体  
10 独特の特性を発現することができる。上記有機重合体の主鎖骨格には特に限  
定はなく、例えば、一般的に知られているビニル系重合体、ポリエステル系  
重合体、飽和炭化水素系重合体、オキシアルキレン系重合体等の有機重合体  
を使用することができる。

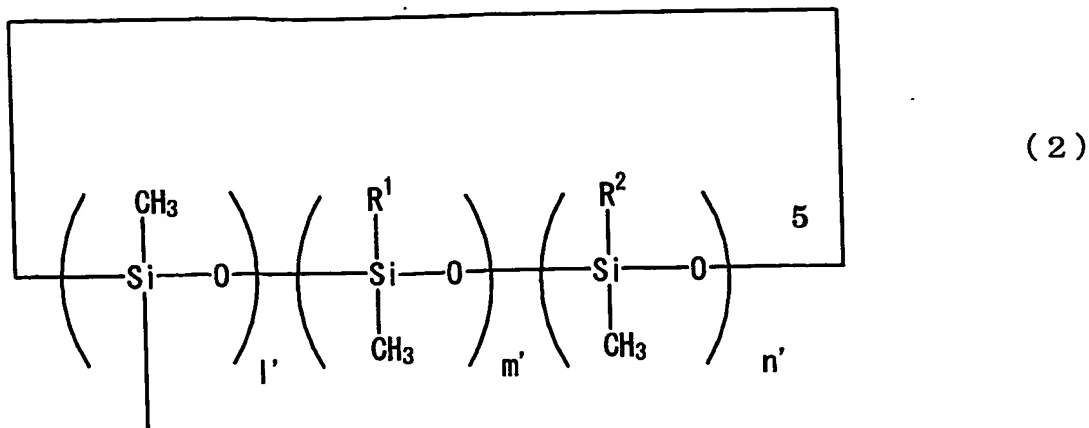
本発明における有機重合体の末端部分の構造は、以下の一般式 (1) ある  
15 いは一般式 (2) で示される。



ここで式中、 $\text{R}^1$  はエポキシ基を含有する 1 価の有機基、 $\text{R}^2$  は炭素数 1 か  
ら 20 の炭化水素基で 1 個以上のフェニル基を含有してもよい、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$   
はメチル基もしくは  $\text{R}^1$  あるいは  $\text{R}^2$  と同一のものであるか、いずれかが有機  
重合体への結合部である。ここで  $l$  は平均 1 で有機重合体末端への結合部を  
25 表すが  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  いずれかが有機重合体末端への結合部の場合  $l = 0$  である。

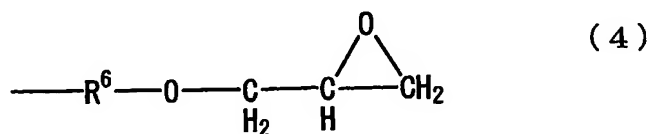
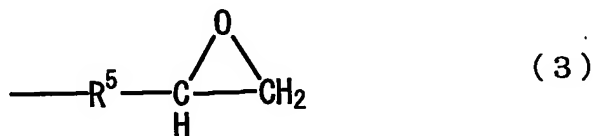
$1 \leq m + n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$  であり、各ユニットの位置は特定された  
ものではなく、それぞれ複数個含有される場合に交互あるいはランダムに配

置されていて良い。



- 10 ここで式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は一般式(1)と同一である。ここで $1'$ は平均1で有機重合体末端への結合部を表す。 $1 \leq m' + n' \leq 20$ 、 $1 \leq m'$ 、 $0 \leq n'$ であり、各ユニットの位置は特定されたものではなく、それぞれ複数個含有される場合に交互あるいはランダムに配置されていて良い。

- 15 前記有機重合体の末端部分の構造は、エポキシ基の反応性の点から、 $\text{R}^1$ は一般式(3)で表される構造であることが好ましく、更には、一般式(4)で表される構造であることが、製造の容易さ、原料の入手の点から、より好ましい。



- 25 本発明における有機重合体の主鎖骨格は、前記のごとく限定されるものではないが、主鎖骨格がポリイソプチレン、水素添加ポリイソプレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系

重合体あるいはオキシアルキレン系重合体あるいはビニル系重合体である場合、それから得られる硬化物がゴム状の弾性を示す特徴を有する。

前記飽和炭化水素系重合体は、芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどがあげられる。

本発明に用いる飽和炭化水素系重合体の主鎖骨格をなす重合体は、(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主成分として単独重合もしくは共重合させるか、

(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合もしくは共重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができる。中でも、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。さらに、イソブチレン系重合体は液状または流動性を有するので取り扱いやすく、主鎖に芳香族環以外の炭素-炭素不飽和結合を全く含まないため水添の必要が無く、耐候性に極めて優れているので特に好ましい。

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合可能な単量体単位をイソブチレン系重合体中に、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、とくに好ましくは10重量%以下の範囲で含有してもよい。

このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ス



チレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 $\beta$ -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソプチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソプチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500~50,000程度であるのが好ましく、とくに1,000~20,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から、好ましい。

前記オキシアルキレン系重合体の主鎖構造としては、 $-R^7-O-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、 $R^7$ は炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中に分岐構造を有していても良い。

$R^5$ の具体例としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。 $R^5$ としては特に $-CH(CH_3)CH_2-$ が好ましい。

オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。

開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコールや多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 $\alpha$ -ブチレンオキサイド、 $\beta$ -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 $\alpha$ -メチルスチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリールグリシジルエーテル類等が挙げられる。

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、たとえば特開昭61-215623号公報に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、たとえば特公昭46-27250号公報および特公昭59-15336号公報などに示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、セシウム触媒による重合法、ホスファゼン触媒による重合法等があげられるが、特に限定されるものではない。中でも、高分子量でかつ着色の少ない重合体が容易に得られる点からは、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法が好ましい。

この他、オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、水酸基末端オキシアルキレン重合体を塩基性化合物、例えば $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOCH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_3$ 等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 等による鎖延長等によっても得ることができる。

- 5      さらに、上記オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中にはオキシアルキレン系重合体の特性を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

次に主鎖骨格がビニル系重合体の場合について説明する。

- 本発明のビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、
- 10      (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-  
プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、  
(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メ  
15      タ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)ア  
クリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)ア  
クリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メ  
タ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベン  
20      ジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メト  
キシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-  
2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸グ  
リシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロ  
ピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、  
(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフル  
25      オロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)  
アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)ア  
クリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メ

- タ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオ  
ロメチルー2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオ  
ロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) ア  
クリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル系モノマー；  
5 スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスル  
ホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフル  
オロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリ  
メトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無  
水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエ  
10 ステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マ  
レイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマ  
レイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステ  
アрилマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミ  
ド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モ  
15 ノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；  
酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビ  
ニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、  
イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリル  
アルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させ  
20 ても構わない。

ビニル系重合体の主鎖が、(メタ) アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モ  
ノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビ  
ニル系モノマーからなる群より選ばれる1種類のモノマー100モル%を重合して  
製造されること、あるいはそれらの少なくとも1つのモノマーを主として重合して  
25 製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体  
を構成するモノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70モル%以上が、上  
記モノマーであることを意味する。なかでも、生成物の物性等から、スチレン

系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを  
5 他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

なお、限定はされないが、ゴム弾性を要求する用途には本ビニル系重合体のガラス転移温度が室温ないしは使用温度よりも低いことが好ましい。  
10

本発明における、ビニル系重合体の合成法は、フリーラジカル重合、制御ラジカル重合等の公知の方法が好適に使用できる。中でも末端に本発明の構造を導入し易い点より、制御ラジカル重合を用いることが好ましく、また制御ラジカル重合を用いた場合は、リビングラジカル重合が好ましく、原子移動ラジカル重合がより好ましい。  
15

原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

原子移動ラジカル重合で重合した場合の本発明のビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、なお好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、  
20 通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

本発明におけるビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500～1,000,000の範囲が好ましく、1,000～100,000がより好ましく、5,000～50,000がさらに好ましい。

- 5      フリーラジカル重合法により重合する場合は、上記のモノマーが使用可能であり、例えばラジカル反応による溶液重合法が利用できる。重合は、通常、前記の単量体およびラジカル開始剤や連鎖移動剤等を加えて50～150℃で反応させることにより行われる。

- 10      前記ラジカル開始剤の例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック)アシッド、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、アゾビスイソ酪酸アミジン塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-tert-ブチルなどの有機過氧化物系開始剤があげられるが、重合に使用する溶媒の影響を受けない、爆発等の危険性が低いなどの点から、アゾ系開始剤の使用が好ましい。
- 15

- 20      連鎖移動剤の例としては、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプタン類や含ハロゲン化合物等があげられる。

重合は溶剤中に行なってもよい。溶剤の例としては、エーテル類、炭化水素類、エステル類などの非反応性の溶剤が好ましい。

- 25      フリーラジカル重合法で重合した場合の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500～100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。さらに5,000～30,000のものが硬化物の耐候性、作業性が良好であることからよ

り好ましい。

本発明における有機重合体の末端へ一般式(1)、(2)の構造を有するエポキシ基含有ケイ素基を導入する方法には特に限定はないが、導入時の酸化等による劣化や導入後に脱酸等の精製の必要性のないことから、エポキシ基を有するヒドロシラン化合物の不飽和基への付加反応による導入あるいはヒドロシラン化合物の不飽和基への付加反応の後、エポキシ基を導入する方法が好ましい。

前記ヒドロシラン化合物の付加反応による導入は、(イ)末端に不飽和基を有する有機重合体を合成し、その後エポキシ基を有する平均1個のヒドロシリル基を有するヒドロシラン化合物を付加反応させる方法、あるいは(ロ)ヒドロシリル基を分子内に2個以上有するヒドロシラン化合物の有機重合体末端への付加反応後、アリル基等の不飽和基を有するエポキシ化合物による未反応ヒドロシリル基への付加反応による方法のいずれでも可能である。

前者(イ)の方法では、ヒドロシラン化合物のヒドロシリル基が平均1個のため選択的に重合体末端に容易に導入でき、重合体の高分子量化が抑制できる。この場合、反応物の仕込み順序等に限定はないが、反応系の発熱、有機重合体の粘度等を考慮すると、ヒドロシリル化触媒と末端に不飽和基を有する有機重合体との混合物に、エポキシ基を有する平均1個のヒドロシリル基を有するヒドロシラン化合物を滴下する方法が好ましい。

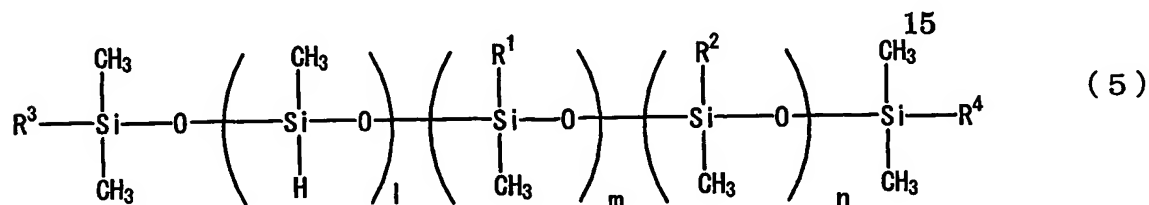
有機重合体中の末端不飽和基とヒドロシリル基のモル比は、特に限定はないが、 $0.5 \leq \text{ヒドロシリル基} / \text{有機重合体中の末端不飽和基} \leq 2.0$ の範囲であれば良く、エポキシ基の導入率を高くする点から  $0.8 \leq \text{ヒドロシリル基} / \text{有機重合体中の末端不飽和基} \leq 1.5$  が好ましく、残存するヒドロシラン化合物の除去性から  $0.8 \leq \text{ヒドロシリル基} / \text{有機重合体中の末端不飽和基} \leq 1.2$  がより好ましい。

また後者(ロ)の方法では、重合体末端の未反応ヒドロシリル基に対し、

十分にエポキシ基含有化合物を反応させることができ、重合体末端に複数のエポキシ基を導入することが可能である。この場合も、反応物の仕込み順序等に限定はないが、高分子量化を抑える点からヒドロシラン化合物へ有機重合体と触媒の混合物をゆっくり滴下することが好ましい。

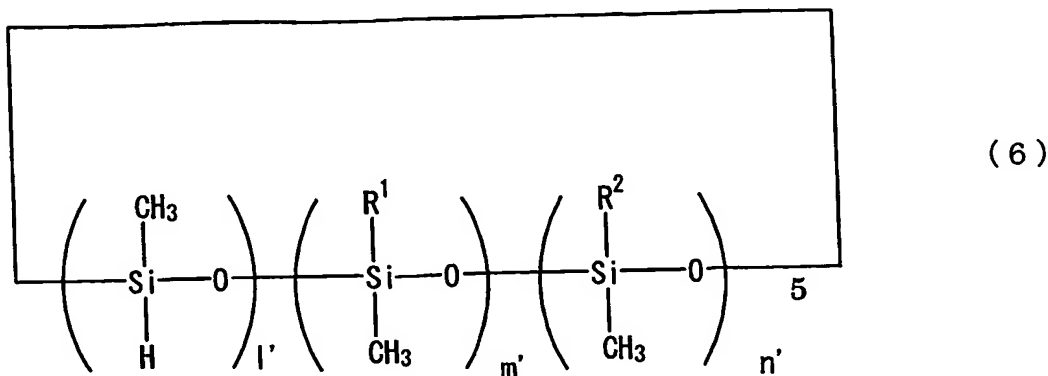
- 5 有機重合体中の末端不飽和基とヒドロシリル基のモル比は、特に限定はないが、 $2.0 \leq \text{ヒドロシリル基} / \text{有機重合体中の末端不飽和基}$ の範囲であれば良く、有機重合体末端へ複数個のエポキシ基を導入する点から  $3.0 \leq \text{ヒドロシリル基} / \text{有機重合体中の末端不飽和基}$ であることが好ましく、高分子量化の抑制の点から  $3.0 \leq \text{ヒドロシリル基} / \text{有機重合体中の末端不飽和基} \leq 5.0$ であることがより好ましい。
- 10

本発明において、特定の末端構造を有する重合体を得るためには、以下の一般式(5)あるいは一般式(6)で示されるヒドロシラン化合物を使用することができる。



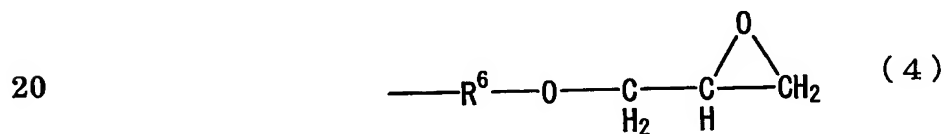
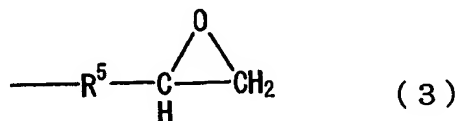
- ここで式中、 $\text{R}^1$ はエポキシ基を含有する1価の有機基、 $\text{R}^2$ は炭素数1から20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は水素、メチル基もしくは $\text{R}^1$ あるいは $\text{R}^2$ と同一のものである。 $1$ は平均1であるが $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ いずれかが水素の場合 $1=0$ である。 $1 \leq m+n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$ であり、各ユニットの位置は特定されたものではなく、それぞれ複数個含有される場合に交互あるいはランダムに配置されていて良い。
- 20





ここで式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は一般式(1)と同一である。ここで $l'$ は平均1である。 $1 \leq m' + n' \leq 20$ 、 $1 \leq m'$ 、 $0 \leq n'$ であり、各ユニットの位置は特定されたものではなく、それぞれ複数個含有される場合に交互あるいはランダムに配置されていて良い。

前記有機重合体の末端部分の構造は、エポキシ基の反応性の点から、 $R^1$ は一般式(3)で表される構造であることが好ましく、更には、一般式(4)で表される構造であることが、製造の容易さ、原料の入手の点から、より好ましい。



$R^2$ は炭素数1から20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよいが、有機重合体の主鎖骨格が飽和炭化水素系の場合、ヒドロシラン化合物との相溶性を高めるため炭素数4以上であることが好ましい。

一般式(5)での $m+n$ は1以上50以下であるが、重合体末端のエポキシ基数の増加の点および重合体とヒドロシラン化合物との相溶性の点から、

好ましくは3以上30以下であり、特に好ましくは4以上20以下である。

mの数は、1以上であるが、その量は得られる重合体の性質より調整が可能であり、得られるエポキシ基含有有機重合体の反応性の点より2以上が好ましい。

- 5      nの数は、0以上であるがヒドロシラン化合物と有機重合体との相溶性を高めるため調整可能であり、特に主鎖骨格を飽和炭化水素有機重合体にする場合は、1以上が好ましく、mが2以上のときにはnも2以上がより好ましい。また極性の高い主鎖骨格の場合は、例えばオキシアルキレン重合体のような場合は、nは1が好ましい。

- 10      一般式(6)での $m' + n'$ は1以上20以下であるが、重合体末端のエポキシ基数の増加の点および重合体とヒドロシラン化合物との相溶性の点から、好ましくは3以上20以下であり、特に好ましくは4以上20以下である。

- 15       $m'$ の数は、1以上であるが、その量は得られる重合体の性質より調整が可能であり、得られるエポキシ基含有有機重合体の反応性の点より2以上が好ましい。

- 20       $n'$ の数は、0以上であるがヒドロシラン化合物と有機重合体との相溶性を高めるため調整可能であり、特に主鎖骨格を飽和炭化水素有機重合体にする場合は、1以上が好ましく、 $m'$ が2以上のときには $n'$ も2以上がより好ましい。また極性の高い主鎖骨格の場合は、例えばオキシアルキレン重合体のような場合は、nは1が好ましい。

- 25      これらのヒドロシラン化合物は、公知の合成方法により合成することができる。例えば、Si原子上に炭化水素および水素原子を有するポリシロキサン化合物のヒドロシル基を、アリル基等の末端に不飽和基を有する化合物でヒドロシル化反応させることにより、上記のヒドロシラン化合物を得ることができる。

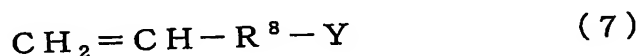
すなわちエポキシ基を導入する場合は、エポキシ基と不飽和基を有する化

合物、例えばアリルグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-9-デセン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンなどの化合物とヒドロシリル基を有するポリシロキサン化合物とをヒドロシリル化することで導入可能である。

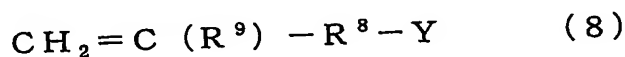
- 5 同様に上記一般式(1)、(2)での $R^2$ の導入方法は、末端にアリル基等の不飽和基を有する炭化水素あるいは $\alpha$ -メチルスチレン等をヒドロシリル化させることで導入可能である。

- 10 末端に不飽和基を有する有機重合体の合成方法としては、一般的に知られている方法で問題はなく、例えばリビングカチオン重合等により末端がハロゲン基であるようなものは、金属アルコキシドにより脱ハロゲン化水素する方法、あるいは四塩化チタン等の存在下、アリルトリメチルシラン等を反応させることにより不飽和基を導入することができる。また、水酸基末端に不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより導入させる方法等が挙げられる。

- 15 例えば、水酸基末端を有する重合体を不飽和基末端にする場合は、水酸基末端を $-ONa$ や $-OK$ などのオキシメタル基にした後、一般式(7)：



または一般式(8)：



- 20 (式中、 $R^8$ は炭素数1から20の2価の有機基、 $R^9$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $Y$ はハロゲン原子。)で示される不飽和基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

- 25 末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 $Na$ 、 $K$ のごときアルカリ金属； $NaH$ のごとき金属水素化物； $NaOCH_3$ のごとき金属アルコキシド； $NaOH$ 、 $KOH$ などのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。

一般式(7)または(8)で示される不飽和基含有化合物の具体例として

は、

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}$   
 $\text{H}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Cl}$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{C}$   
5  $\text{H}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、等  
が挙げられ、特に反応性の点から、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が好ましい。

10 不飽和基の導入方法としては、これ以外に $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基や $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物等を用いることもできる。

上記ヒドロシリル化の反応は、末端に不飽和基を有する有機重合体とヒドロシラン化合物を、V I I I 族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が好ましい。

V I I I 族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及びニッケル等のV I I I 族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが好ましい。特に白金-ビニルシロキサン錯体が反応誘導期が短い等の点で好ましい。

25 ヒドロシリル化反応の触媒としては、これら以外にも $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等やベンゾイルパーオキサイドなどのラジカル開始剤等も使用することができる。

ヒドロシリル化反応は、重合体が劣化等の好ましくない副反応が起こらない温度であれば、反応速度等の点から好ましい温度を選択すればよいが、通常10～150℃、好ましくは20～120℃、さらに好ましくは40～100℃の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整など必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の溶剤を用いることができる。

ヒドロシリル化反応の反応促進には、特開平8-283339号公報で開示される酸素の使用による触媒の再活性化や硫黄添加などの方法を用いることができる。

さらにヒドロシリル化反応において有機重合体、反応溶媒、系中の可塑剤等が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。

エポキシ基含有ケイ素基の導入率を測定する方法としては種々の方法が考えられるが、現在のところNMRスペクトルにより、エポキシ基含有ケイ素基の導入された末端と導入されなかった末端の積分値を比較することで正確な値を得ることができる。

次に、本発明における末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について詳しく説明する。

本発明の末端にエポキシ基を有するイソブチレン系重合体は、イニフアー法と呼ばれる重合法（イニフアーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。例えば、この重合体の脱ハロゲン化水素反応や特開昭63-105005号公報に記載されているような重合体への不飽和基導入反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、前記の一般式（5）あるいは一般式（6）で示されるようなエポキシ基含有ヒドロシラン化合物を白金触媒を

用いてヒドロシリル化反応で付加反応をさせることによりエポキシ基含有ケイ素基を重合体に導入する方法があげられる。

- 5 水添ポリブタジエン系重合体では、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基末端を $\text{-ONa}$ や $\text{-OK}$ などのオキシメタル基にした後、前記の一般式(7)または一般式(8)で表される不飽和基含有化合物を反応させる方法により、同様に末端に不飽和基を含有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることが可能である。

- 10 前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端不飽和基含有水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(7)あるいは一般式(8)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(7)あるいは一般式(8)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

- 20 前記末端不飽和基含有水添ポリブタジエン系重合体へのエポキシ基含有ケイ素基の導入は、前記イソプレン系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。

- 25 前記のように飽和炭化水素系重合体が、芳香族環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体のような従来のゴム系重合体から形成される被膜と比べて耐候性がよい。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので低気体透過性や耐水性がよく、低気体透過性の高い被膜を形成する。

本発明のエポキシ基含有ケイ素基を末端に有するオキシアルキレン系重合体の製造法としては、特に限定されず、例えば前記の末端に不飽和基を有す

るオキシアルキレン系重合体と前記の一般式（５）あるいは一般式（６）で示されるエポキシ基含有モノヒドロシラン化合物によるヒドロシリル化反応により得ることができる。

5 末端に不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体の製造法としては、前記の方法を用いればよい。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、オキシアルキレン系重合体の水酸基末端のメタルオキシ化により－OM（MはNaまたはK等）を生成した後、前記の一般式（７）または一般式（８）で表される不飽和基含有化合物を反応させる方法が同様に利用できる。

10 本発明のエポキシ基含有ケイ素基を末端に有するビニル系重合体の製造法としては、特に限定されず、例えば末端に不飽和基を有するビニル系重合体と前記の一般式（５）あるいは一般式（６）で示されるエポキシ基含有モノヒドロシラン化合物によるヒドロシリル化反応により得ることができる。

15 本発明の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体は、選択的に末端にエポキシ基含有ケイ素基を導入した新規な重合体であり、製造の際にも重合体主鎖の劣化等を回避し合成することが可能である。このようにして得られた重合体は、それ単独でエポキシ基の公知な反応を利用して硬化させることも可能であり、また従来使用されているエポキシ系硬化物への改質剤的な使用法によっても重合体主鎖由来の特徴を発現することが期待される。

20 本発明の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体硬化方法としては、エポキシ基含有化合物の一般的な硬化剤により、エポキシ基を反応させ硬化させることができる。硬化剤としては、アミン系硬化剤、酸系硬化剤、３フッ化ホウ素アミンコンプレックス系硬化剤、光カチオン系硬化剤等が一般的な方法で使用可能である。

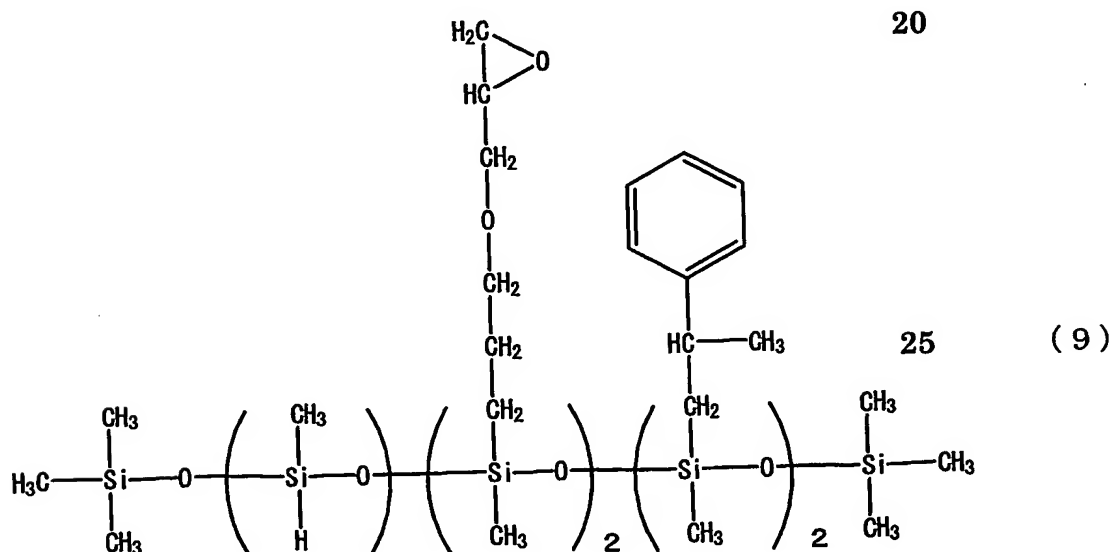
## 25 実施例

以下、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限を受けるものではない。

(合成例 1)

(エポキシ基含有ヒドロシランの合成)

シロキサン結合の繰返し単位が平均5個のメチルヒドロジェンポリシロキサン23.3g、トルエン20gを200ml三口フラスコに計量し、冷却管および滴下管を取り付け、90℃に昇温した。続いて $\alpha$ -メチルスチレン7.7g、アリルグリシジルエーテル7.44g、トルエン15gおよび白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で0.3重量%のトルエン溶液)6 $\mu$ lの混合物をゆっくり滴下し、2時間攪拌した。ヒドロシランのモル数は、アルコールに溶解させたメチルヒドロジェンポリシロキサンにアルカリ水溶液を滴下したときの水素発生量により算出した。反応の進行は、 $^1\text{H-NMR}$ にて $\alpha$ -メチルスチレンの不飽和基のピーク(5.0ppm付近、5.3ppm付近)の減少、アリルグリシジルエーテルの不飽和基のピーク(5.3ppm付近、5.9ppm付近)の減少およびヒドロシランのピーク(4.4ppm付近)の減少により追跡した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ で確認の結果下記式(9)で表すような $\alpha$ -メチルスチレン基平均2個、エポキシ含有基平均2個が導入され、ヒドロシリル基が平均1個残存するヒドロシラン(SH-1)が得られた。

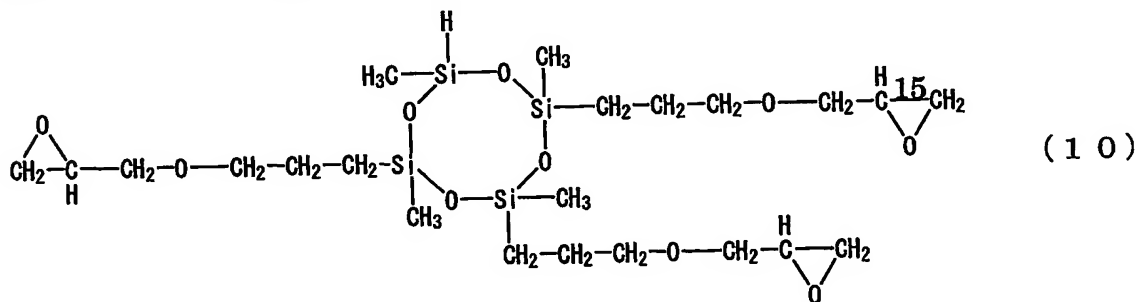




## (合成例 2)

## (エポキシ基含有環状ヒドロシランの合成)

- 5      1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 100 g を 300 ml 三ツロフラスコに計量し、90℃に昇温した。続いて上記ヒドロシランに対し4分の3当量のアリルグリシジルエーテル 35.6 g および白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で0.3重量%のトルエン溶液）10 μl の混合物をトルエン 35 g に
- 10    溶解し、その混合物をゆっくりと滴下した。1時間反応後、<sup>1</sup>H-NMR でアリル基のピーク（5.3 ppm 付近、5.9 ppm 付近）を確認した結果、反応物のアリル基の消滅が確認でき、下記式（10）で示される平均1個のヒドロシリル基を有する化合物（SH-2）が得られた。



## 20    (合成例 3)

## (アリル末端イソブチレン系重合体の合成)

- 2 L の耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブス 3A とともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの）138 ml およびトルエン（モレキュラーシーブス 3A とともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの）1012 ml、1, 4-ビス（α-クロロイソプロピル）ベンゼン 8.14 g（35.2 mmol）を加えた。
- 25

- 次にイソブチレンモノマー 254 ml (2.99 mol) が入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を $-70^{\circ}\text{C}$ のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン 0.387 g (4.15 mmol) を加えた。次に、四塩化チタン 4.90 ml (44.7 mmol) を加えて重合を開始した。反応時間 70 分後に、アリルトリメチルシラン 9.65 g (13.4 mmol) を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間 120 分後に、反応溶液を水 200 ml で 4 回洗浄した後、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体 (P-1) を得た。

- こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 $M_n$  及び  $M_w/M_n$  を GPC 法により、また末端構造を  $300\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$  分析により各構造に帰属するプロトン (開始剤由来のプロトン: 6.5~7.5 ppm、ポリマー末端由来のアリル基のピーク (4.97 ppm:  $=\text{CH}_2$ 、5.79 ppm:  $-\text{CH}=\text{C}$ )) の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。 $^1\text{H-NMR}$  は、Varian Gemini 300 (300 MHz for  $^1\text{H}$ ) を用い、四塩化炭素/重アセトン中で測定した。

- なお、GPC は送液システムとして Waters LC Module 1、カラムは Shodex K-804 を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、 $M_n = 5800$ 、 $M_w/M_n = 1.39$ 、 $F_n(v) = 1.88$  (NMR 分析において、開始剤残基となる芳香族環 1 分子当たりに対するアリル基数) であった。

(合成例 4)

(末端アリル基含有オキシプロピレン系重合体の合成)

- 数平均分子量が2000のポリプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキサイドの重合を行い、数平均分子量が10000のポリプロピレングリコールを  
5 得た。続いてこのポリプロピレングリコールの末端水酸基に対して1.2倍当量の $\text{CH}_3\text{ONa}$  (メタノール溶液) を添加し、減圧下でメタノールを除去しながら、末端をメタルオキシ化した。ここに1.3倍当量の3-クロロ-1-プロペンを添加し、反応させた後、副生した塩を脱塩精製により除き、末端にアリル基を有するオキシプロピレン系重合体 (P-2) を得た。  
10 得られた重合体の末端アリル基濃度を測定したところ、 $0.223\text{ mmol/g}$ であった。

(合成例5)

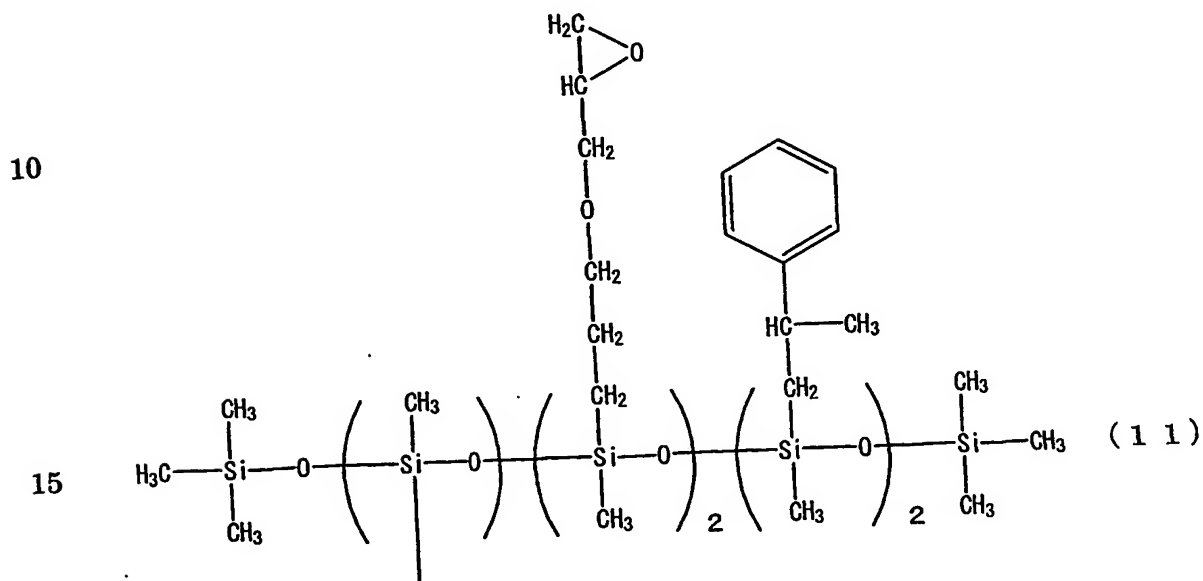
(重合体末端へのエポキシ基含有ケイ素基の導入-1)

- 上記の合成例3で得られた末端にアリル基を含有するポリイソブチレン系  
15 重合体 (P-1) 100g、1,4-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.05gおよびトルエン100gを500mlの三ツロフラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、冷却管および玉栓を取り付けた。  
続いて100℃に昇温後、6%酸素含有空気雰囲気酸化で硫黄の1%トルエン溶液を11.1 $\mu\text{l}$ 滴下、攪拌し、続いて白金-1,1,3,3-テトラ  
20 メチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体のトルエン溶液21.6 $\mu\text{l}$  (白金換算で3重量%のトルエン溶液) を滴下、攪拌し、上記合成例1で合成したヒドロシラン化合物 (SH-1) 26.0gをゆっくりと滴下し6時間反応させた。

- 反応の進行は、 $^1\text{H-NMR}$ により末端アリル基のピーク (5.1ppm:  $=\text{CH}_2$ 、5.9ppm:  $-\text{CH}=\text{C}$ ) の減少、消滅および滴下したエ  
25 ポキシ基含有ヒドロシランのヒドロシリル基 ( $\text{Si-H}$ ) のピーク (4.8ppm) の減少により確認した。

得られた反応物の<sup>1</sup>H-NMRを測定したところ、初期末端アリル基含有重合体に対し、上記記載のアリル基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが完全に消滅していることが判明し、目的の末端に下記式(11)の構造のエポキシ基含有ケイ素基を含有するイソブチレン系重合体を得られ

5 た。



(合成例6)

(重合体末端へのエポキシ基含有ケイ素基の導入-2)

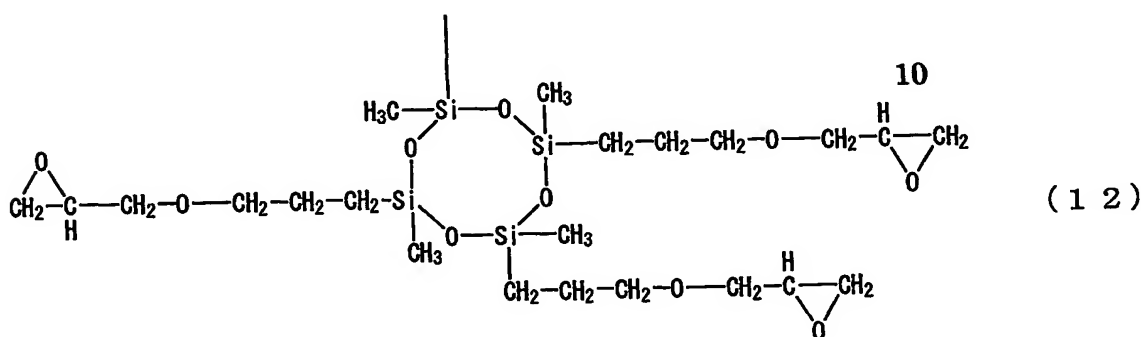
20 上記の合成例4で得られた末端にアリル基を含有するオキシプロピレン系重合体100gおよびヘキサン2gを300mlの三ツロフラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、三方コックおよび玉栓を取り付けた。これを90℃に昇温、攪拌し、真空ポンプにより2時間共沸脱水を行った。

25 続いて白金-1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%のトルエン溶液)4.10μl滴下し、よく攪拌した。続いて合成例2で得られたエポキシ基含有ヒドロシラン(SH-2)13.0gを窒素雰囲気下ゆっくりと滴下し、その後2時間攪拌した。

差換え用紙(規則26)

反応の進行は、 $^1\text{H-NMR}$ により末端アリル基のピーク（ $4.97\text{ ppm} : =\text{CH}_2$ 、 $5.79\text{ ppm} : -\text{CH}=\text{C}$ ）の減少、消滅および滴下したエポキシ基含有モノヒドロシランのヒドロシリル基（ $\text{Si-H}$ ）のピーク（ $4.6\text{ ppm}$ 付近）の減少により確認した。

- 5 得られた反応物の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、初期末端アリル基含有重合体に対し、上記記載のアリル基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが完全に消滅していることが判明し、末端に下記式（12）の構造のエポキシ基含有ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体を得られた。



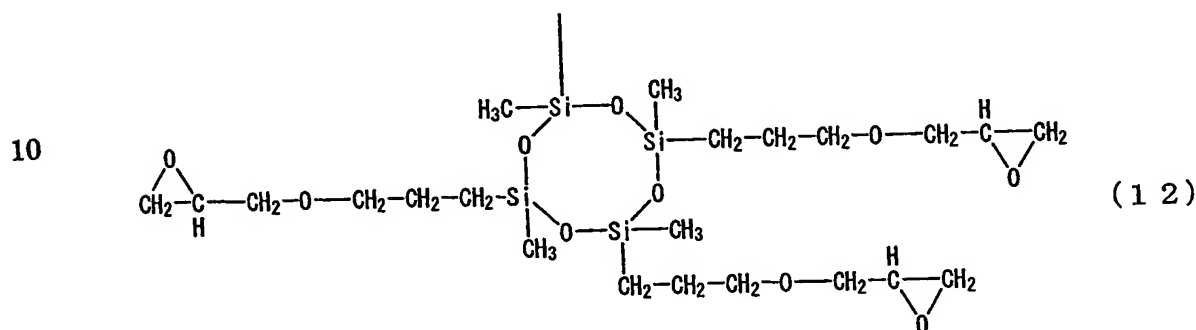
#### (合成例7)

(重合体末端へのエポキシ基含有ケイ素基の導入-3)

- 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン7.8gを500m  
1の三ツロフラスコに計量し、 $100^\circ\text{C}$ に昇温した。続いて上記合成例3で  
20 得られた末端にアリル基を含有するポリイソブチレン系重合体（P-1）1  
00gをトルエン100gに溶解したもの、硫黄の1%トルエン溶液11.  
1 $\mu\text{l}$ および白金-1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシ  
ロキサン錯体（白金換算で3重量%のトルエン溶液）25 $\mu\text{l}$ の混合物を  
6%酸素含有空気雰囲気酸化で滴下ゆっくり滴下し、滴下終了後4時間攪拌し  
25 た。 $^1\text{H-NMR}$ でポリイソブチレン系重合体（P-1）の末端アリル基の  
ピークの消滅を確認した。

続いて、系中を窒素雰囲気酸化に置換し、上記反応溶液にアリルグリシジル

- エーテル 16.64 g および白金-1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で3重量%のトルエン溶液）3.6  $\mu$ l の混合物をトルエン 15 g に溶解し、その混合物をゆっくりと滴下した。1時間反応後、 $^1\text{H-NMR}$ でアリル基のピーク（5.3 ppm 付近、5.9 ppm 付近）を確認した結果、反応物のアリル基の消滅が確認でき、末端に下記式（12）の構造のエポキシ基含有ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を得られた。



15 (合成例8)

(末端アルケニル基含有アクリル酸エステル系重合体の合成)

- 攪拌機付き反応槽にCuBr（4.6部）、アセトニトリル（41.6部）を加え、窒素雰囲気下で65℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸エステル（100部）（内訳はアクリル酸n-ブチル（27.6部）、アクリル酸エチル（39.8部）、アクリル酸2-メトキシエチル（32.6部））、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル（13.0部）を添加し、よく攪拌混合した。ペンタメチルジエチレントリアミン（以後トリアミンと称す）（0.09部）を添加し、重合を開始させた。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸エステル（400部）（内訳はアクリル酸n-ブチル（111部）、アクリル酸エチル（159部）、アクリル酸2-メトキシエチル（130部））を連続的に滴下した。アクリル酸エステルの滴下途中にトリアミン（0.84部）を分割添加した。
- 25

モノマー反応率が96%に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを80℃で

脱揮した後、1, 7-オクタジエン (119部)、アセトニトリル (125部)、  
トリアミン (1.87部) を添加し、引き続き70℃で加熱攪拌し、アルケニル基  
を有する重合体を含有する混合物を得た。

混合物中のアセトニトリル、未反応の1, 7-オクタジエンを加熱脱揮し、メチ  
5 ルシクロヘキサンで希釈した。不溶な重合触媒を遠心分離機で沈降させ除去した。  
重合体100部に対して吸着剤4部 (キョーワード500SH 2部/キョーワー  
ド700SL 2部: 共に協和化学 (株) 製) を重合体のメチルシクロヘキサン溶液  
に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱攪拌した。不溶分を除去した。続いて  
180℃で12時間攪拌しながら加熱脱揮 (減圧度1333Pa以下) し、得られ  
10 た重合体100部をトルエン400部で希釈し、重合体100部に対して吸着剤6  
部 (キョーワード500SH 3部/キョーワード700SL 3部: 共に協和化  
学 (株) 製) を重合体のトルエン溶液に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱  
攪拌した。固形分を除去した後、溶液を濃縮して末端アルケニル基含有アクリル酸  
エステル系重合体 (P-3) を得た。この重合体の数平均分子量は16900、分  
15 子量分布は1.13であった。重合体1分子あたりに導入されたアルケニル基の数  
は2.0個であった。

#### (合成例9)

##### (重合体末端へのエポキシ基含有ケイ素基の導入-4)

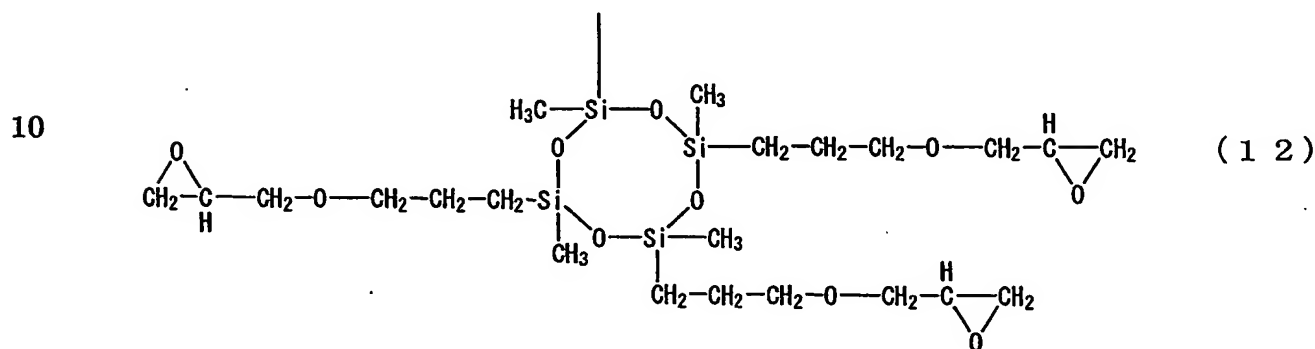
上記合成例8で得られた末端アルケニル基含有アクリル酸エステル系重合  
20 体 (P-3) 100gおよびヘキサン2gを300mlの三ツロフラスコに  
計量し、真空シール付き攪拌機、三方コックおよび玉栓を取り付けた。これ  
を100℃に昇温、攪拌し、真空ポンプにより2時間共沸脱水を行った。

続いて白金-1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジビニルジシロキ  
サン錯体 (白金換算で3重量%のトルエン溶液) 42.0 $\mu$ l滴下し、よく  
25 攪拌した。続いて合成例2で得られたエポキシ基含有ヒドロシラン (SH-  
2) 6.9gを窒素雰囲気下ゆっくりと滴下し、その後2時間攪拌した。

反応の進行は、 $^1\text{H}$ -NMRにより末端アルケニル基のピーク (5.0p

ppm:  $=CH_2$ 、5.8 ppm:  $-CH=C$ ) の減少、消滅および滴下したエポキシ基含有モノヒドロシランのヒドロシリル基 ( $Si-H$ ) のピーク (4.6 ppm 付近) の減少により確認した。

得られた反応物の  $^1H-NMR$  を測定したところ、初期末端アルケニル基含有重合体に対し、上記記載のアルケニル基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが完全に消滅していることが判明し、末端に下記式 (12) の構造のエポキシ基含有ケイ素基を有するビニル系重合体を得られた。



## 15 産業上の利用可能性

本発明は、各種有機重合体の末端に選択的かつ定量的に複数のエポキシ基含有ケイ素基が導入された重合体であり、エポキシ基の導入に伴う重合体の酸化等による劣化、あるいは副生成物の発生に基づく精製等の手間を必要とせず、該重合体を容易に製造できる方法である。

20 本発明により得られたエポキシ基含有ケイ素基を末端に有する有機重合体は、反応性に優れ、単独での硬化物あるいは従来の硬化物の改質剤的な使用において、重合体主鎖骨格の特性を付与することができ、各工業的用途において非常に有用である。

本発明の末端にエポキシ基含有ケイ素基を有する有機重合体は、必要に応じてその他の重合体や充填剤、補強剤、各種添加剤および触媒等を混合することにより、接着剤、塗料、シーリング剤組成物、防水剤、吹き付け剤、型取り用材料、注入型ゴム材料等として有用である。



特に本発明のエポキシ基含有ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、光カチオン系開始剤を使用することで、優れた光硬化性を示す。このような硬化性組成物は、電子材料周辺での接着剤あるいはシーリング剤として好適であり、特に飽和炭化水素系重合体主鎖の耐熱性、低透湿性、低吸湿性、低気体透過性等の性質により、熱および湿気等に弱い部品等、例えば有機EL等に対する接着剤、シーリング剤に好適である。

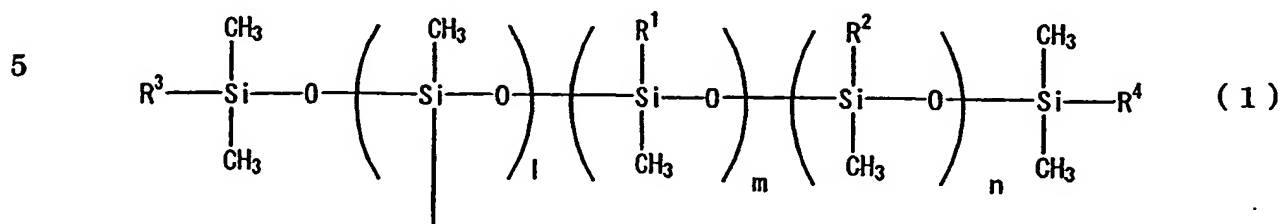
特に本発明の主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体の場合は、それを含む硬化物に優れた耐熱性、低透湿性、低吸湿性、低気体透過性等を付与することができる。このような硬化物は、電子材料周辺での接着剤あるいはシーリング剤として好適であり、特に熱および湿気等に弱い部品等、例えば有機EL等に対する接着剤、シーリング剤に好適である。

また主鎖骨格がオキシアルキレン系重合体の場合は、それを含む硬化物に優れた低温特性、可とう性、他成分との優れた相溶性等を付与することができる。

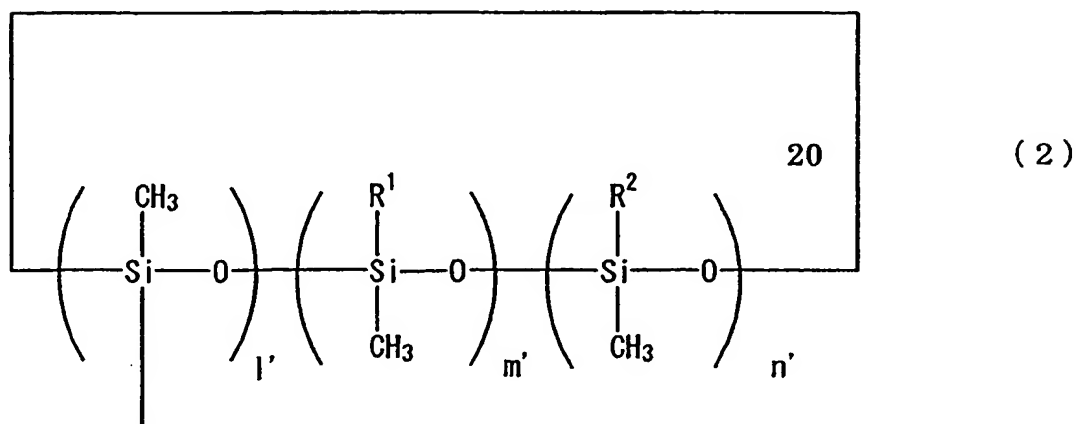
また主鎖骨格がビニル系重合体の場合は、そのモノマー種の調整によりそれを含む硬化物に優れた耐候性、可とう性、他成分との優れた相溶性等を付与することができる。

## 請求の範囲

1. 末端に一般式 (1) あるいは一般式 (2) で表される構造を有する有機重合体。



(式中、 $\text{R}^1$ はエポキシ基を含有する1価の有機基、 $\text{R}^2$ は炭素数1から20  
 10 の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ はメチル基もしくは $\text{R}^1$ あるいは $\text{R}^2$ と同一のものであるか、いずれかが有機重合体への結合部である。ここで1は平均1で有機重合体末端への結合部を表すが  
 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ いずれかが有機重合体末端への結合部の場合  $1 = 0$  である。 $1 \leq m + n \leq 50$ 、 $1 \leq m$ 、 $0 \leq n$  であり、各ユニットの位置は特定されたもので  
 15 はなく、それぞれ複数個含有される場合に交互あるいはランダムに配置されていて良い。)

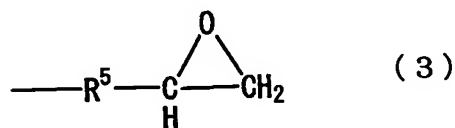


25 (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は一般式 (1) と同一である。ここで  $1'$  は平均1で有機重合体末端への結合部を表す。 $1 \leq m' + n' \leq 20$ 、 $1 \leq m'$ 、 $0 \leq n'$  であり、各ユニットの位置は特定されたものではなく、それぞれ複数個含有

される場合に交互あるいはランダムに配置されていて良い。)

2. 上記  $R^1$  が一般式 (3) で表される構造を有する請求項 1 に記載の有機重合体。

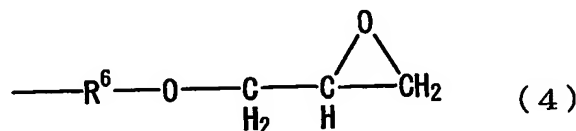
5



(式中、 $R^5$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を示す。)

10

3. 上記  $R^1$  が一般式 (4) で表される構造を有する請求項 1 に記載の有機重合体。



15

(式中、 $R^6$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を示す。)

20

4. 前記有機重合体の主鎖骨格が、ポリイソブチレン、水素添加ポリイソブレン、水素添加ポリブタジエン及びその共重合体からなる群から選ばれる飽和炭化水素系重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機重合体。

5. 前記有機重合体の主鎖骨格が、オキシアルキレン系重合体あるいはビニル系重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機重合体。

25

6. 末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造される請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機重合体。

7. 末端に不飽和基を有する有機重合体と複数のヒドロシリル基を有するヒドロシラン化合物とを付加反応し、ついで末端に不飽和基を有するエポキシ基含有化合物を付加反応することにより製造される請求項1～5のいずれかに記載の有機重合体。

5 8. 請求項1～5のいずれかに記載の有機重合体の製造方法であって、末端に不飽和基を有する有機重合体とエポキシ基を有するヒドロシラン化合物の付加反応により製造することを特徴とする有機重合体の製造方法。

9. 請求項1～5のいずれかに記載の有機重合体の製造方法であって、末端に不飽和基を有する有機重合体と複数のヒドロシリル基を有するヒドロシラン化合物とを付加反応し、ついで末端に不飽和基を有するエポキシ基含有化合物を付加反応することにより製造することを特徴とする有機重合体の製造方法。

10

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13273

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/02, C08F8/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/02, C08F8/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 410180 A1 (BASF AG.), 30 January, 1991 (30.01.91), Claims & JP 3-56505 A Claims	1-9.
E, A	WO 03/85024 A1 (Kaneka Corp.), 16 October, 2003 (16.10.03), Claims (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 January, 2004 (19.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G59/02, C08F8/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G59/02, C08F8/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 410180 A1 (BASF Aktiengesellschaft) 1991. 01. 30, クレーム & JP 3-56505 A, 特許請求の範囲	1-9
E A	WO 03/85024 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 10. 16, クレーム (ファ ミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
19. 01. 2004

国際調査報告の発送日  
03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
小林 均  
4 J 8016  
電話番号 03-3581-1101 内線 3455